ÜBER DIE BESTÄNDIGKEIT DER ANIONEN DER HETEROPOLYSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VON

ERICH BRAUER

AUS BERLIN.

TAG DER PROMOTION: 9. AUGUST 1918.

Referenten:

Professor Dr. Beckmann.
Professor Dr. Gabriel.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0012

Einleitung.

Als Heteropolysäuren werden nach A. Rosenheims [1]) Vorschlag solche Polysäuren verstanden, in denen Säureanhydride eines oder mehrerer Elemente mit einem Hydrate der Säure eines anderen Elementes vereinigt sind, zum Unterschied von den Isopolysäuren, in denen Säureanhydrid und Säurehydrat desselben Elementes vorhanden sind. [2])

Nach A. Rosenheims Untersuchungen ist eine übersichtliche Systematisierung der zahlreichen Vertreter dieser Stoffklasse gemäss den Grundsätzen der Werner-Miolatischen [3]) Theorie möglich geworden. [4])

---

[1]) A. Rosenheim & F. Kohn, Z. anorg. Ch. 69 (1910), 247.
[2]) R. Abegg, Z. physik. Ch. 69 (1909), 6.
[3]) A. Werner, Neuere Anschauungen, III.
A. Miolati, Journ. prakt. Ch. [2] 77 (1908), 417.
[4]) A. Rosenheim & F. Kohn, Z. anorg. Ch. 69 (1910), 247.
„ „ „ M. Weinheber, Z. anorg. Ch. 69 (1910), 261.
„ „ „ J. Pinsker, Z. anorg. Ch. 70 (1911), 73.
„ „ „ „ „ „ 70 (1911), 418.
„ „ „ Z. Elektrochemie, 17 (1911), 694.
„ „ „ Z. anorg. Ch. 75 (1912), 141.
„ „ „ J. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 77 (1912), 239.
„ „ „ J. Felix, Z. anorg. Ch. 79 (1913), 292.
„ „ „ R. Bilecki, Berichte 46 (1913), 539.
„ „ „ W. Weinberg & J. Pinsker, Z anorg. Ch 84, (1913), 217.
„ „ „ H. Schwer, Z. anorg. Ch. 89 (1914), 224.
„ „ „ A. Traube, Z. anorg. Ch. 91 (1915), 75.
„ „ Z. anorg. Ch. 93 (1915), 273.
„ „ Z. anorg. Ch. 96 (1916), 139.
„ „ „ J. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 101 (1917), 215 u. 235.

In ähnlicher Konfiguration, wie sie A. Werner für die Metallammoniake begründet hat, gelingt es nach der Theorie von A. Miolati und A. Rosenheim, die Heteropolyverbindungen auf eine im Prinzip gleichmässige Formulierung zurückzuführen: Sie stellen sich dar als entstanden durch Einlagerung von Metallsäuregruppen (des Wolframs, Molybdäns oder Vanadins) in ein Metalloidsäureanion,[1]) das teils nur hypothetisch ist. Dabei wird zum Unterschied von Werners Formulierungen, über die Bindungsweise an das „Zentralatom" keinerlei Voraussetzung gemacht.

Von den meisten säurebildenden Oxyden leiten sich Anionen ab von dem Typus $[R^nO_4]^{VIII-n}$, deren koordinierte Sauerstoffe durch gleichartige Säurereste ersetzt werden, so dass Heteropolysäuren entstehen, wie die 1 : 3 Arsen-Molybdänsäure:

$$H_3\left[\begin{array}{c} \\ As \\ \\ \end{array}\begin{array}{c} Mo\ O_4 \\ Mo\ O_4 \\ Mo\ O_4 \\ O \end{array}\right]$$

Die Anionen des Typus $[R^nO_6]^{12-n}$ sind in einfachen Verbindungen nur mit Zentralatomen von schwacher Elektroaffinität existenzfähig,[2]) jedoch in komplexen Verbindungen auch bei solchen von stärkerer Elektroaffinität, wie B, P, As, Si, wobei sich mit den schwachen Zentralatomen, wie Al, Fe, Cr, Te, J usw. gewöhnlich sechs, mit den stärkeren zwölf Molekeln Trioxyd vereinigen:

a) $H_{12-n}\left[\begin{array}{ccc} O_4M & & MO_4 \\ O_4M & R^n & MO_4 \\ O_4M & & MO_4 \end{array}\right]$

b) $H_{12-n}\left[\begin{array}{ccc} O_7M_2 & & M_2O_7 \\ O_7M_2 & R^n & M_2O_7 \\ O_7M_2 & & M_2O_7 \end{array}\right]$

---

[1]) Auch 3-wertiges Aluminium, Chrom und Eisen können Zentralatome von Heteropolysäuren bilden, (H. Schwer, Inauguraldissertation, Berlin 1914). — Dasselbe hat J. A. Barbieri (Red. Accad. Linc. 23 II (1914) 357 für 2-wertiges Nickel gezeigt.

[2]) A. Rosenheim, Z. f. Elektroch. 17 (1911), 694.
A. Rosenheim & J. Pinsker, Z. anorg. Ch. 70 (1911), 73.

Von diesen sogenannten Grenzverbindungen, die sämtliche Koordinationsstellen des säurebildenden Zentralatoms durch Säureradikale ersetzt haben, leitet sich eine grosse Zahl von anderen Heteropolysäurereihen ab, die durch Abspaltung von angelagerten Säureradikalen entstehen. Sofern diese Reihen die höchste Basizität bei gegebenem Zentralatom zeigen, werden sie als „gesättigte Grenzreihen" bezeichnet. Heteropolyverbindungen, die nicht bei gegebenem Zentralatom die höchste Basizität zeigen, werden als „ungesättigte Reihen" bezeichnet.[1])

Die Formulierung der „ungesättigten Grenzverbindungen" begegnet keinen Schwierigkeiten, wenn man die Tatsache zum Ausdruck bringt, dass sie aus den gesättigten Grenzverbindungen durch Abspaltung von Mo_2O_7- oder W_2O_7-Resten entstanden sind, also eine gerade Zahl von Säureresten im komplexen Anion enthalten müssen. Da mit einem Zentralatom im Grenzfalle 12 Säurereste verbunden sind, müssen in diesen Verbindungen 10,8 oder 6 Reste auf das Zentralatom fallen. Dabei sind stets zwei[2]) Möglichkeiten zu diskutieren, über welche durch Ermittlung der Basizität zu entscheiden ist:

$$H_{12-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_5\\ O\end{matrix}\right] \qquad H_{11-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_5\\ (OH)\end{matrix}\right]$$

$$H_{12-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_4\\ O_2\end{matrix}\right] \qquad H_{10-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_4\\ (OH)_2\end{matrix}\right]$$

$$H_{12-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_3\\ O_3\end{matrix}\right] \qquad H_{9-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_3\\ (OH)_3\end{matrix}\right]$$

Wesentlich komplizierter ist die Zusammensetzung der „ungesättigten Reihen", die eine ungerade Anzahl von Metallsäureradikalen auf ein Zentralatom enthalten. Es hat sich aber gezeigt, dass ebenso wie bei den Metallamminen auch hier eine übersichtliche Systematik möglich ist, wenn man in den komplexen Anionen eine sogenannte mehrkernige Konfiguration annimmt, d. h. mehrere säurebildende Zentralatome mit angelagerten Säure-

[1]) A. Rosenheim & A. Traube, Z. anorg. Ch. 91 (1915), 75.
[2]) A. Miolati, Journ. prakt. Ch. [3] 77 (1908), 445.

resten zu grossen Molekeln zusammentreten. Wie bei den mehrkernigen Metallamminen stellt eine „Brückenbindung" den Zusammenhang zwischen den beiden Kernen her. Wie bei den Metallamminen A. Werner, so nimmt A. Rosenheim hier die Brückenbindung innerhalb des Kernes an und hält dafür, dass sie, in der „ersten Sphäre" befindlich, an jedem der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle besetzt hält. Miolati [1]) fasst die Brückenbindung als in zweiter „Sphäre" liegend auf. Beide Auffassungen haben für gewisse Reihen ihre Vorzüge:

Konstitution einer 1 : 11 Säure mit äusserer Brücke:

$$H_{12-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_5\\(OH)\end{matrix}\right] - M_2O_7 - \left[\begin{matrix}(M_2O_7)_5\\(OH)\end{matrix}\ R^n\right]H_{12-n}$$

1 : 9 Säure mit innerer Brücke:

$$H_{11-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_4\\O\end{matrix}\ \diagdown\ M_2O_7\ \diagup\ \begin{matrix}(M_2O_7)_4\\O\end{matrix}\ R^n\right]H_{11-n}$$

Die Bildungsmöglichkeit derartiger Reihen ist in erster Linie abhängig von der mehr oder weniger grossen Beständigkeit der Anionen der Grenzreihen gegen hydrolytische Einflüsse. Die Anionen aller Heteropolysalze sind empfindlich gegen Hydroxylionen.[2]) Durch starke Konzentration von Hydroxylionen werden die Anionen aller Heteropolyverbindungen vollständig zersetzt. Sind die Anionen relativ beständig, so wird man durch sukzessive Einwirkung zunächst von H_2O, dann von Stoffen geringerer oder grösserer Hydroxylionenkonzentration allmählich einen Säurerest nach dem andern abspalten können und so zu Verbindungsreihen anderer Zusammensetzung gelangen. Auf diese Weise konnten Reihen von Wolframsäurephosphaten

[1]) l. c. pag. 452.

[2]) Aus diesem Grunde ist auch (s. oben pag. 5) eine Formulierung $H_{12-n}\left[R^n\ \begin{matrix}(M_2O_7)_4\\(MO_4)_2\end{matrix}\right]$ abzulehnen, wonach die Hydrolyse an den angelagerten (M_2O_7)-Radikalen wirksam wäre, während doch die (M_2O_7)-Gruppe hydrolytischen Einflüssen gegenüber nicht beständig ist.

dargestellt werden mit folgenden Verhältnissen: 1 : 12, 1 : 11, 2 : 21, 1 : 9. Diese Empfindlichkeit der komplexen Anionen gegen Wasser erschwert aber ausserordentlich die Darstellung der theoretisch verlangten höchstbasischen Neutralsalze der einzelnen Säuren, mit deren Vorhandensein der Beweis für die Richtigkeit der erörterten Formulierung erbracht wäre. Versucht man nämlich zu ihrer Gewinnung die Säuren oder ihre sauren Salze durch Basen zu neutralisieren, so tritt, bevor das Neutralsalz sich bildet, meist schon die hydrolytische Zersetzung des komplexen Anions ein, und man bekommt statt des Neutralsalzes entweder ein saures Salz einer anderen Reihe, oder was häufiger ist, ein Gemisch verschiedener Verbindungen. Auf Grund dieser Tatsachen ist eine eingehende Kritik des umfangreichen älteren Literaturmaterials notwendig. In neuerer Zeit hat sich nach Rosenheims Entdeckung zur Darstellung höchstbasischer Neutralsalze das Guanidinhydroxyd gut bewährt, da diese starke Basis mit Heteropolysalzen schwer lösliche Verbindungen bildet, die ausfallen, bevor eine hydrolytische Zersetzung des Anions eintreten kann. So konnten dargestellt werden:

$$(CN_3H_6)_7\ [P(Mo_2O_7)_6] \cdot 10\ aq\ ^{1})$$

$$(CN_3H_6)_7\ [P(W_2O_7)_6] \cdot 10\ aq,^{2})$$

womit die nach der Wernerschen Theorie geforderten Höchstbasizitäten erwiesen sind. Vorher hatte man nur in wenigen Fällen die Neutralsalze wirklich erhalten können, und vor allem bei Wolframsäure-Silikaten hat Marignac[3]) eine Reihe von 8-basischen Salzen beschrieben, die er allerdings als basische Salze bezeichnet, und die nach unserer Theorie Neutralsalze sein mussten. Die Beschreibung dieser schlecht kristallisierenden Salze lässt es trotz der sonstigen Zuverlässigkeit Marignacs zweifelhaft erscheinen, ob die Verbindungen der angegebenen Formel entsprechen, zumal es nach obigen Ausführungen wenig wahrscheinlich ist, dass der $[Si(W_2O_7)_6]$-Komplex bei vollständiger Neutralisation unverändert bliebe. Einige dieser Ver-

[1]) A. Rosenheim & J. Pinsker, Z. anorg. Ch. 70 (1911), 73.
[2]) „ „ Z. Elektrochemie 17 (1911), 696.
[3]) Marignac, Oeuvres compl. II, 164.

bindungen wurden daher in der nachfolgenden Experimental-Untersuchung eingehender studiert und im Anschluss daran auch die Bor-Wolframate und die Phosphor-Wolframate auf ihre Basizität hin untersucht.

Die Analogie der Heteropolysäuren erstreckt sich bei entsprechender Zusammensetzung nach älteren Untersuchungen auch, abgesehen von rein chemischen Eigenschaften, auf die Kristallformen und den dadurch bedingten Wassergehalt der verschiedenen Hydrate. Alle Heteropolysäuren und die meisten ihrer Salze kristallisieren[1]) hervorragend gut. Die Säuren gleichen Sättigungsgrades sind isomorph. Die beiden Hydratformen der freien Grenzsäuren kristallisieren unter sich gleich[2]) und bilden kontinuierliche Reihen von Mischkristallen miteinander.[3])

Quadratisch:	Hexagonal:
$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$
$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$
$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	
$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$
$H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	$H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$
	$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$

Ebenso bilden isomorphe Reihen die Salze derselben Basis mit den Säuren gleicher Sättigungsstufe. Copaux[4]) hat dies für die

---

[1]) H. Copaux, Comptes r. 148 (1909), 633.
„ „ Ann. chim. phys. [8] 17, 217.

[2]) A. Rosenheim & J. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 77 (1912), 250.

[3]) D. Klein, Bull. soc. franc. min. 5 (1882), 263.
E. Péchard, C. R. 109 (1889), 301.
„ „ Ann. chim. phys. (6) 22 (1891), 187.
M. Sobolew, Z. anorg. Ch. 12 (1896), 16.
H. Copaux, C. R. 156 (1913), 71.
„ „ Bull. soc. chim. (4) 13 (1913), 324.

[4]) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] 17 (1909), 252.
„ „ Z. Krist. 50 (1909), 317.
„ „ C. R. 148 (1909), 633.
„ „ Bull. soc. franc. min. 33 (1910), 162.
„ „ Z. anorg. Ch. 70 (1911), 299.

Kalium-, Natrium-, Lithium- und Bariumsalze von einer Reihe von Säuren nachgewiesen. Endlich sind manche Salze mit den Säuren isomorph, so dass im kristallographischen Gesamtverhalten ein Widerspruch gegen das Gesetz von Mitscherlich besteht.

Demgegenüber war anzunehmen, dass bei ganz analogen Verbindungen, wie etwa der Wolframsäure mit Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure und der Metawolframsäure, die Verschiedenheit des Zentralatoms sich in der verschiedenen Beständigkeit des Komplexes dokumentieren würde. Um hierüber Aufschluss zu bekommen, wurde eine möglichst grosse Anzahl der verschiedenen Säuren der Grenzreihe hergestellt und auf die H-Ionen-Konzentration ihrer Lösungen hin untersucht. Zum Vergleiche wurden einige der komplizierteren Derivate dieser Verbindungen dargestellt und studiert.

Die behandelten Verbindungen besitzen eine ganz ungewöhnliche Molekulargrösse. Ferner geben sie sämtlich die Eiweissreaktion[1]), d. h. einen flockigen Niederschlag mit wasserlöslichen Albuminen. Beide Tatsachen lassen darauf schliessen, dass diese Verbindungen kolloide Eigenschaften haben werden. Es fragt sich, wie weit diese Eigenschaften von der Molekulargrösse abhängig sind, und ob innerhalb der Verbindungsreihen Abstufungen festzustellen sind. Zur Entscheidung der Fragen wurden einige qualitative Versuche in der Richtung ausgeführt.

[1]) D. Klein, Ann. chim. phys. [5] 28 (1883), 350.

Experimenteller Teil.

I. Über die Höchstbasizität von Heteropolysalzen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, hat die experimentelle Auffindung der höchstbasischen Heteropolysalze eine wesentliche Stütze für die Anwendung der Wernerschen Koordinationstheorie auf diese Verbindungsreihen geliefert. Für die Verbindungen des 7-wertigen Jods, die Wolframsäure- und Molybdänsäure-Perjodate, haben schon Blomstrand [1]) und später Rosenheim [2]) & Liebknecht die 5-Basizität nachgewiesen. Ebenso ist es nach Arbeiten von Miolati [3]) gelungen, zu zeigen, dass die Molybdänsäure- und Wolframsäure-Tellurate 6-basisch seien. Bei den Heteropolyverbindungen des 5-wertigen Phosphors, sowie des Arsens hatte man die theoretisch geforderten 7-basischen Salze nur dadurch erhalten, dass man schwerlösliche Verbindungen, Guanidiniumsalze [4]) und teilweise auch Silbersalze darstellte. Versuche, andere leichtlösliche 7-basische Salze zu erhalten, scheiterten, wie auch schon oben ausgeführt, daran, dass vor der Bildung dieser Verbindungen durch die grössere Hydroxylionenkonzentration der Lösung eine hydrolytische Spaltung des komplexen Anions bewirkt wird.

---

[1]) Blomstrand, Zeitschr. anorg. Ch. 1 (1892), 40.
[2]) Rosenheim & Liebknecht, Lieb. Ann. 308 (1899), 40.
[3]) A. Miolati, Zeitschr. phys. Ch. 70 (1909), 331.
[4]) Z. anorg. Ch. 70, 79 (1911).
Z. anorg. Ch. 70, 83 (1911).

Um so erstaunlicher war es, dass in den klassischen Untersuchungen von Marignac[1]) bei der recht beständigen Kieselsäure-Wolframsäure leichtlösliche 8-basische Alkalisalze beschrieben sind. Dass Kieselsäure-Wolframsäure $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ tatsächlich 8-basisch ist, geht aus schon von Marignac ausgeführten und später noch kontrollierten Konstitutionswasserbestimmungen der 4-basischen beständigen Salze R_4H_4 [Si $(W_2O_7)_6$] hervor.

Immerhin war zu untersuchen, ob diese 8-basischen Salze tatsächlich die ihnen von Marignac zugeschriebene Zusammensetzung hätten.

Bei der 9-basischen Borsäure-Wolframsäure sind leichtlösliche Neutralsalze bisher noch nicht beschrieben worden. Auch Rosenheim ist es nicht gelungen, das 9-basische Guanidiniumsalz zu erhalten. Nur Copaux beschreibt, allerdings in nicht sehr eingehender Weise, ein 9-basisches Quecksilbersalz, dessen Existenz auch erst noch nachzuweisen war.

1. Über 8-basische 12-Wolframsäure-Silikate.

Das bestcharakterisierte 8-basische 12-Wolframsäure-Silikat, das Marignac[2]) beschreibt, ist das Kaliumsalz $4\,K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12\,WO_3 \cdot 14\,H_2O$, das er durch Neutralisieren der freien 12-Wolframsäure-Kieselsäure erhält. Bei den vorliegenden Versuchen wurde von dem 4-basischen Kaliumsalz der 12-Wolframsäure-Kieselsäure ausgegangen, das man nach Marignacs Angaben leicht darstellen kann, indem man eine siedende wässrige Suspension von Kaliumparawolframat mit frisch gefällter Kieselsäure absättigt und die erhaltene Lösung einengt. Das Salz K_4H_4 [Si $(W_2O_7)_6$] $\cdot$ 16 H_2O kristallisiert beim Einengen der Lösung in schönen Nadeln aus.

Zur Darstellung des 8-basischen Kaliumsalzes wurden auf ein Mol dieses 4-basischen Salzes zwei Mol Kaliumkarbonat der wässrigen Lösung zugesetzt, und zwar wurden 30 g des 4-basischen Kaliumsalzes durch allmähliche Zugabe von 2,5 g Kaliumkarbonat in wässriger Lösung neutralisiert. Aus der eingedampften Lösung schied sich die Verbindung in der von Marignac beschriebenen Form ab.

---

[1]) J. C. Marignac, Oeuvres compl. II, 166.

[2]) Marignac, Oeuvres compl. II, 164.

Für die Feststellung der Formel ist die Analysenmethode von Wichtigkeit. Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Kieselsäuregehaltes sind naturgemäss von grossem Einfluss. Marignac[1]) führte die Analyse derartig aus, dass er die Gesamtmenge der Wolframsäure und Kieselsäure durch Mercuronitrat ausfällte, dann das Quecksilber wegglühte und den Rückstand mit Kaliumbisulfat aufschloss. Dabei sollte die Wolframsäure in wässrige Lösung gehen, die Kieselsäure zurückbleiben. Diese Methode hat sich bei späteren Untersuchungen als nicht genau erwiesen, da geringe Mengen der Kieselsäure kolloidal gelöst bei der mit Chlorwasserstoff abgeschiedenen Wolframsäure verbleiben. Einfach und absolut genau gelingt die Bestimmung der Kieselsäure bei Benutzung der von Debray[2]) entdeckten Flüchtigkeit der erhitzten Wolframsäure im Chlorwasserstoffstrom. Danach wurde folgendermassen verfahren:

Zur Trennung der Säuren von dem Alkali wurde die ganz schwach salpetersaure Lösung des Salzes in der Kälte mit möglichst neutralem Merkuronitrat und dann so lange mit aufgeschlämmtem Merkurioxyd versetzt, bis dieses nur noch langsam aufgelöst wurde. Im Filtrat wurde das überschüssige Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und danach das Alkali als Sulfat bestimmt.

Zur Gewinnung der Säureanhydride wurde das Gemisch der Merkurosalze geglüht und gewogen. Die Anhydride wurden in aliquoten Teilen im Porzellanschiffchen bei Rotglut in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoff der Destillation unterworfen, wobei das entweichende Wolfram in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen wurde.[3])

Die rein weiss in schwammiger Form zurückbleibende Kieselsäure wurde zur Entfernung des absorbierten Chlorwasserstoffes kräftig ausgeglüht.

Die Analyse des Kaliumsalzes führte zu folgenden Werten:

[1]) J. C. Marignac, Oeuvres compl. II, 155.

[2]) H. Debray, C. R. 55 (1862), 287. Lieb. Ann. 125 (1862), 95.

[3]) Périllon, Bull. Soc. Pind. minér. 1884, Heft 1. In Abweichung von der Originalvorschrift wurde nicht das ursprüngliche Salz verglüht, um das bedenkliche Auslaugen der geringen Kieselsäuremengen zu vermeiden, und um statt der Platingeräte Porzellanschiffchen verwenden zu können.

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1,1627 g	0,2555 g K_2SO_4 0,0236 g SiO_2 0,9198 g WO_3
1,3473 g	0,2931 g K_2SO_4 1,0945 g $SiO_2 + WO_3$

$$K_7 \left[Si \begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ OH\end{matrix}\right] \cdot 11\ H_2O$$

Berechnet:		Gefunden:	
WO_3	79,50 %	79,11 %	81,24 %
SiO_2	2,07	2,03	
K_2O	11,29	11,88	11,76
H_2O	7,14	(6,98	7,00)

Hieraus ergibt sich deutlich, dass im Anion auf 1 Si nicht 12, sondern 10 Wolframatreste kommen.

Vergleicht man hiermit die Resultate Marignacs, so findet man, dass auch dessen Analysenresultate viel besser auf die oben angegebene Formel stimmen, als auf die von ihm angenommene eines 8-basischen 12-Wolframsäure-Silikates, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

Berechnet für:

$K_7 \left[Si \begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ OH\end{matrix}\right] \cdot 11\ H_2O$			$K_8\ [Si\ (W_2O_7)_6] \cdot 14\ H_2O$	
WO_3	79,50 %	81,57 %	80,18 %	81,91 %
SiO_2	2,07		1,73	
K_2O	11,29		10,83	
H_2O	7,14		7,26	

Gefunden nach Marignac [1]):

WO_3	79,68 %	81,43 %
SiO_2	1,75	
K_2O	11,20	
H_2O	—	

[1]) J. C. Marignac, Oeuvres compl. II, 166.

Die zuletzt angeführten Werte bilden das Mittel von vier Einzelanalysen Marignacs, die gut untereinander stimmen.

Es ergibt sich, dass unzweifelhaft bei der Neutralisation der 12-Wolframsäure-Kieselsäure eine geringe Spaltung des komplexen Anions stattgefunden hat und im Gegensatz zur Annahme von Marignac bei dem vorliegenden Kaliumsalz wenigstens ein 7-basisches Neutralsalz der 10-Wolframsäure-Kieselsäure vorliegt. Zu derselben Annahme ist schon früher Kehrmann[1]) gekommen.

Um diese Annahme weiter zu begründen, wurde versucht, das entsprechende Natriumsalz darzustellen. Schon Marignac hat bei der Darstellung dieser Verbindung grosse Schwierigkeiten gehabt. Er sagt darüber: „Es ist mir unmöglich gewesen, bestimmbare Kristalle zu erhalten. Wenn die Lösung durch Konzentration sirupartig geworden ist, füllt sie sich mit Kristallen in Form feiner Nadeln an, die eine solche Menge Kristallwasser einschliessen, dass es unmöglich ist, sie in reinem Zustande abzuscheiden. Ohne zerfliesslich zu sein, bleiben sie feucht und wie von dickflüssiger Mutterlauge eingehüllt". Diese Angaben konnten vollständig bestätigt werden. Bei der Neutralisation einer wässrigen Lösung von 17,1 g 12-Wolframsäure-Kieselsäure mit 2,12 g Natriumkarbonat wurde eine Lösung erhalten, die beim Einengen erst bei Sirupkonsistenz Kristalle lieferte, die von der Mutterlauge nicht vollständig befreit werden konnten. Es wurde daher die verdünnte wässrige Lösung vor Abscheidung der Kristalle mit einem Überschuss von Guandiniumchlorid umgesetzt, wobei ein kristallinisches Pulver ausfiel, das beim Umkristallisieren aus heissem Wasser schöne mikroskopische Tetraeder lieferte. Die Analyse dieser reinen Verbindung hatte folgendes Ergebnis:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1,0694 g	0,2282 g Glühverlust 0,8412 g $SiO_2 + WO_3$ 0,0210 g SiO_2
1,0461 g	0,2250 g Glühverlust 0,8211 g $SiO_2 + WO_3$
0,3456 g 0,3450 g	30,1 ccm N_2, $t = 18^0$, 762 30,2 ccm N_2, $t = 18^0$, 762

[1]) F. Kehrmann, Z. anorg. Ch. 39 (1904), 98.

	Berechnet:	Gefunden:	
CN_3H_6	13,97 %	14,43 % (Mittel)	
SiO_2	2,00	1,96	78,49 %
WO_3	77,08	76,70	
H_2O	6,95	6,91	

$$(CN_3H_6)_7 \left[Si \begin{matrix} (W_2O_7)_5 \\ OH \end{matrix}\right] \cdot 8\ H_2O$$

Eine Wasserbestimmung über Phosphorpentoxyd ergab 4,46 % statt 4,78 % für 8 H_2O.

Von 8-basischen Salzen hat Marignac nur noch das Merkurosalz dargestellt, nämlich als „blassgelben, schweren Niederschlag, den man erhält, wenn man die Lösungen aller Siliko-Wolframate, welches auch ihr Säuregrad sei, mit Merkuronitrat behandelt. Er ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure“ [1]).

Eine Lösung des Natriumsalzes, gewonnen wie oben beschrieben, wurde mit Merkuronitrat versetzt. Das Salz fiel gelblichweiss in sehr kleinen Blättchen aus.

Bei der Analyse wurde das Quecksilber als Metall in folgender Weise bestimmt: Die Substanz wurde in einem 1,5 cm weiten und 12 cm langen, am Ende umgebogenen Kaliglasrohr im Schiffchen geglüht, unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Die Quecksilberdämpfe wurden in einem kleinen gewogenen Peligotrohre aufgefangen, dessen Austrittsrohr mit Blattgold verstopft war. Das sich zuerst im Peligotrohr verdichtende Wasser dampfte durch den Kohlensäurestrom weg, doch wurde der Sicherheit wegen das Rohr noch für einige Zeit in einen Exsikkator gebracht.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1,0243 g	0,3746 g Hg
	0,6042 g SiO_2 + WO_3
	0,0140 g SiO_2
1,0016 g	0,5915 g SiO_2 + WO_3
	0,0138 g SiO_2
1,0027 g	0,3690 g Hg
	0,5916 g SiO_2 + WO_3

[1]) J. C. G. Marignac, Oevres compl. II, 185.

Berechnet:			Gefunden:		
8 Hg_2O	37,94 %	38,03	—	38,27	
2 SiO_2	1,37	1,40	1,38		
22 WO_3	58,02	57,58	57,68	59,06 %	— 59,0
13 H_2O	2,67	2,99	—	2,73	

$$Hg_{16}\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_5\\ OH\end{matrix}\ Si\right] - (W_2O_7 - \left[Si\ \begin{matrix}(W_2O_7)_5\\ OH\end{matrix}\right] \cdot 12\ H_2O$$

Entgegen Wyrouboff[1]) wurde also das Verhältnis $SiO_2 : WO_3 = 1 : 11$ gefunden. Das Verhältnis 1 : 12 würde erfordern 1,38 % SiO_2, 63,71 % WO_3, zusammen 65,09 %.

Aus diesen Ergebnissen ist mithin zu folgern, dass ganz entsprechend den Ausführungen in der Einleitung, bei der Neutralisation der 12-Wolframsäure-Kieselsäure eine hydrolytische Spaltung in 10-Wolframsäure-Kieselsäure eintritt, deren 7-basische Neutralsalze sich bilden. Dieser Vorgang ist analog dem, der unter gewissen Umständen bei der Neutralisation der noch beständigeren 12-Wolframsäure-Phosphorsäure stattfindet, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird. Er beweist nichts gegen die 8-Basizität der 12-Wolframsäure-Kieselsäure, es entspricht aber dem Charakter der leicht hydrolysierbaren Heteropolysalze, dass zugleich mit der Neutralisation Hydrolyse des Anions eintritt, und die vorliegenden Versuche beweisen nur, dass die scheinbare Abweichung von dieser Regel bei den von Marignac zuerst beschriebenen Verbindungen nur auf Ungenauigkeiten der damals angewandten Analysenmethode beruht.

2. Über Merkuro-12-Wolframsäureborate.

Von der 9-basischen 12-Wolframsäure-Borsäure, deren wahre Zusammensetzung durch Untersuchungen von H. Copaux[2]), sowie A. Rosenheim und H. Schwer[3]) aufgeklärt wurde, konnten bisher nur 5-basische Salze erhalten werden, mit Ausnahme eines von Copaux beschriebenen 9-basischen Merkurosalzes, das noch nicht eingehend untersucht worden ist. Alle Versuche, höherbasische

[1]) Wyrouboff, Recherches sur les silicot., Paris 1896, 40.
[2]) Ann. chim. phys. [8] 17 (1909), 217.
[3]) A. Rosenheim und H. Schwer, Z. anorg. Ch. 89 (1914), 236.

Salze, z. B. das Guanidiniumsalz zu erhalten, sind gescheitert. Daraufhin wurde das Merkurosalz dargestellt und untersucht.

Die 12-Borsäure-Wolframsäure wurde nach Copauxs Vorschrift dargestellt. Es wurde dann eine Lösung des Natriumsalzes der Säure hergestellt, dieses selbst aber nicht isoliert, sondern sofort mit Merkuronitrat umgesetzt. Der schöngelbe Niederschlag wurde digeriert und 24 Stunden stehengelassen. Da fand er sich mit grösseren, schwereren Kristallen bedeckt, die nach Möglichkeit entfernt wurden. Die abgesaugte Fällung liess sich sehr leicht auf Filtrierpapier an der Luft trocknen.

Analyse:

In 0,7845 g Substanz wurde das Quecksilber bestimmt: Die Lösung erfolgte mit etwas Wasser unter Zugabe sirupartiger Phosphorsäure und etwas Salpetersäure zur Oxydation. Durch Eindampfen wurde die Salpetersäure nach Möglichkeit entfernt und nach dem Erkalten Salzsäure zugegeben. Dann wurde das Quecksilber als Sulfit gefällt und im Gooch-Tiegel abfiltriert.

Es wurde erhalten 0,3477 g HgS = 39,73 %, Hg_2O.

1,0645 g Substanz wurden geglüht zur Wolframsäure-Bestimmung, zuletzt nach Eindampfen mit methylalkoholischer Salzsäure, zur Entfernung der Borsäure.

Es blieben 0,5999 g WO_3 = 56,36 % WO_3.

Ergebnis: 39,73 % Hg_2O und 56,36 % WO_3 haben das unbefriedigende Verhältnis 9 : 23. Als Ursache für das mangelhafte Ergebnis wurde die unvollständige Entfernung der nachträglich ausgeschiedenen Kristalle angesehen. Darum wurde weiter folgendermassen verfahren:

Eine Lösung, die 39,44 g 12-Borsäure-Wolframsäure enthielt, wurde mit 3,6 g wasserfreier Soda versetzt und etwas eingeengt. Dann wurde Merkuronitrat zugesetzt und der Niederschlag alsbald abfiltriert.

Analyse:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,8913 g	0,3822 g HgS
1,0405 g	0,5924 g WO_3 0,4481 g Glühverlust

$9\ Hg_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24\ WO_3 \cdot 21\ H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	Copaux:
Hg_2O	38,42%	38,44%	38,60%
B_2O_3	0,72	—	—
WO_3	56,98	56,93	56,05
H_2O	3,87	—	4,65
Glühverlust	43,01	43,07	—

Mithin ist dieses Salz tatsächlich 9-basisch. Es hat sich also entsprechend der bei der Bildung der Guanidiniumsalze stets gemachten Beobachtung gezeigt, dass bei der Bildung schwerlöslicher Salze die theoretisch mögliche höchste Basizität erreicht wird.

3. Über die Basizität einiger Phosphorsäure-Wolframate.

Am besten lässt sich der Einfluss der Hydrolyse auf die gesättigten Grenzreihen bei der Phosphorsäure-Wolframsäure untersuchen. Das liegt wohl daran, dass sich beide Bestandteile zu ausserordentlich beständigen Komplexen vereinigen, die stufenweise hydrolysiert werden.

Von den Grenzverbindungen, den 12-Wolframsäurephosphaten, $R_7\ [P\ (W_2O_7)_6]$, gelangt man durch vorsichtige Hydrolyse mit mittelstarken Basen, wie Barium- oder Kaliumkarbonat, zu 11-Wolframsäurephosphaten, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22\ WO_3$ entspricht, und die dann weiter durch schwache hydrolytische Einwirkung von Säuren in Salze der Zusammensetzung $3\ R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\ WO_3$ und Verbindungen der Grenzreihe gespalten werden. Die nächste Sättigungsstufe, die 9-Wolframsäurephosphate der Molekularformel $3\ R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ WO_3$, werden wie andere analoge Verbindungen, z. B. die Phosphorsäure-Molybdänsäure, durch Einwirkung von überschüssiger Phosphorsäure auf Verbindungen der Grenzreihe erhalten.

Sehr auffällig ist bei diesen Verbindungsreihen die stark wechselnde Basizität der Säuren. Aus den 7-basischen 12-Wolframsäurephosphaten, bei denen der Nachweis der Höchstbasizität durch Darstellung des Guanidiniumsalzes geführt werden konnte, entstehen 7-basische Salze der 11-Wolframsäurereihe, von denen eine

ganze Reihe schon früher dargestellt wurde[1]). Die 7-Basizität entspricht der Formel nach der Höchstbasizität. Hieraus entstehen durch weitere Hydrolyse jedoch nur 3-basische Salze der 21-Wolframsäurereihe. Bei Versuchen, hier höherbasische Salze zu erhalten, tritt sofort vollständiger Zerfall des komplexen Anions ein. Für die 9-Wolframsäure-Phosphorsäure konnten A. Rosenheim und J. Jaenicke[2]) die thoretisch geforderte 5-Basizität durch Darstellung eines Silber- und eines Guanidiniumsalzes nachweisen.

Um einige der genannten Reihen miteinander zu vergleichen, wurde zunächst das Bariumsalz der 11-Wolframsäure-Phosphorsäure dargestellt:

Eine 30%ige Lösung gewöhnlicher Phosphorwolframsäure wurde auf etwa 80° erwärmt und bis zu beginnender milchiger Trübung mit Bariumkarbonat gesättigt[3]). Es wurde heiss filtriert, und die aus der erkalteten Lösung sich ausscheidenden weissen Doppelpyramiden wurden aus siedendem, mit einem Tropfen Essigsäure angesäuertem Wasser wiederholt umkristallisiert.

Eine Kontrollanalyse ergab genügende Übereinstimmung mit den von A. Rosenheim und J. Jaenicke[4]) gefundenen Werten.

	Gefunden:	R. u. J.:
Ba O	14,83 %	14,76 %
H_2 O	13,12	13,43

Mithin handelt es sich um das dort beschriebene Salz:

$$7\ BaO \cdot P_2O_5 \cdot 22\ WO_3 \cdot 54\ H_2O.$$

Zu 40 g des Ba-Salzes, in siedendem Wasser mit einem Tropfen Essigsäure in Lösung gebracht, wurden 5,45 g Natriumsulfat zugesetzt. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat sehr stark eingedampft. Nach dem Stehenlassen im

[1]) Literatur: M. Sprenger, Journ. pr. Ch. [2] 22 (1880), 432.
F. Kehrmann, Ber. 24 (1891), 2326.
„ „ 25 (1892), 1966.
„ Z. anorg. Ch. 1 (1892), 423.

[2]) A. Rosenheim und J. Jaenicke, Z. anorgan. Ch. 101 (1917), 264.

[3]) M. Sprenger, Journ. prakt. Ch. [2] 22 (1880), 432.
F. Kehrmann. Ber. 24 (1891), 2333.
„ Z. anorg. Ch. 1 (1892), 435.

[4]) A. Rosenheim und J. Jaenicke, l. c. 257.

Vakuumexsikkator kristallisierte das Na-Salz, ohne Mutterlauge zu hinterlassen. Es bildet eine weisse strahlige Masse und ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

Analyse:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1,7616 g	0,2806 g Na_2SO_4
2,6700 g	0,0941 g $Mg_2P_2O_7$
	2,1746 g WO_3

Berechnet:		Gefunden:
Na_2O	6,92 %	6,95 %
P_2O_5	2,26	2,25
WO_3	81,35	81,44
H_2O	9,48	(9,36)

mithin liegt ein 7-basisches Salz vor von der wahrscheinlichen Zusammensetzung:

$$7\ Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22\ WO_3 \cdot 33\ H_2O$$

Ferner wurde das Silbersalz der 21-Reihe erhalten: Eine Lösung des Bariumsalzes wurde mit Silbernitrat versetzt. Es schieden sich schön gelbe Kristalle in Gestalt kleiner Würfel aus, die durch Abschlämmen von darüber befindlichem grauen Schlamme befreit wurden. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Wegen der Unmöglichkeit, die Phosphorsäure genau zu bestimmen, musste die Analyse aufgegeben werden.

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1,9893 g	0,3522 g AgCl 13,3 % Ag
1,7983 g	0,3254 g AgCl 13,6 Ag
3,0721 g	0,5385 g AgCl 13,2 Ag

Endlich wurde die freie 2 : 21 Phosphorsäure-Wolframsäure aus dem Bariumsalz der 11-Säure dargestellt: Zu einer heissen Lösung von 40 g des Salzes wurden 76,71 ccm 1/1 norm. Schwefelsäure gegeben. Das Bariumsulfat wurde nach dem Erkalten abfiltriert und die Lösung über Schwefelsäure in den

Vakuumexsikkator gebracht. Die zuerst auskristallisierende 12-Wolframsäure-Phosphorsäure wurde abfiltriert.

Aus einer mässig konzentrierten Säurelösung wurde durch reichliches Zufügen von festem Kaliumchlorid das bekannte Kaliumsalz als Niederschlag erhalten:

$$3\ K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\ WO_3 \cdot 31\ H_2O.$$

Um das Verhalten der Salze der Phosphorsäure-Wolframsäurereihen in Lösungen vergleichen zu können, wurde von einigen das äquivalente Leitvermögen gemessen, und zwar wurde untersucht:

1) das Natriumsalz der 11-Wolframsäure-Phosphorsäure,
2) das 3-basische Kaliumsalz der 21-Wolframsäure-Phosphorsäure

und zum Vergleiche

3) ein 2-basisches Natriumsalz der 12-Wolframsäure,
4) das 3-basische Ammoniumsalz der 18-Wolframsäure.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt, deren Verdünnungen nach hier angegebenen Formeln hergestellt wurden:

1) $1/14\ 7\ Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22\ WO_3 \cdot 31\ H_2O$
2) $1/6\ 3\ K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\ WO_3 \cdot 31\ H_2O$
3) $1/6\ 2\ Na_2O \cdot H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24\ WO_3 \cdot 27\ H_2O$
4) $1/6\ 3\ (NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ WO_3 \cdot 14\ H_2O$

Aequivalentleitvermögen bei 25°.

λ

V	1.	2.	3.	4.
32	72,1	166,8	205,4	100,9
64	81,5	184,2	231,2	110,2
128	88,1	202,2	269,2	119,9
256	94,6	226,3	317,8	129,6
512	102,4	254,1	374,7	144,0
1024	109,2	285,2	440,9	153,5

Nach diesen Werten verhält sich 1 wie ein wahres Neutralsalz. Die Werte sind sehr niedrig, was bei der Molekulargrösse des Anions und der daraus resultierenden geringen Wanderungsgeschwindigkeit nicht erstaunlich ist. Die Differenz λ 1024-λ 32 ist für ein 7-basisches Neutralsalz ungewöhnlich gering.

Die Werte von 2 sprechen zweifellos dafür, dass ein saures Salz vorliegt. Die theoretisch geforderte Höchstbasizität der 21-Wolframsäure-Phosporsäure ist in dem 3-basischen Kaliumsalz, wie angenommen, nicht erreicht. Die Werte von 3 zeigen, wie selbstverständlich ist, dass das 2-basische Natriumsalz stark sauer ist, während die Werte von 4 denen eines Neutralsalzes sehr nahe kommen.

Die in diesem Abschnitte behandelten Versuche beweisen von neuem, dass die aus den Formeln zu folgernden theoretischen Höchstbasizitäten von Heteropolysalzen experimentell sich nur in Einzelfällen beweisen lassen, da die Darstellungsmöglichkeit der höchstbasischen Salze in hervorragender Weise von der individuellen Beständigkeit des komplexen Anions abhängig ist und damit wechselt. Die Unmöglichkeit der Darstellung wahrer Neutralsalze spricht hier aber ebensowenig wie bei einfachen Säuren gegen die Berechtigung der aus den Strukturformeln zu folgernden Basizität, die sich meist durch andere Bestimmungen, wie die des Konstitutionswassers, der Leitfähigkeit und, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, der Wasserstoffionenkonzentration der freien Säuren stützen lässt.

II. Darstellung und physikalische Eigenschaften freier Heteropolysäuren.

Die Zahl der gut isolierbaren freien Heteropolysäuren ist im Verhältnis zu der sehr grossen Zahl von Heteropolysalzreihen ziemlich gering. In früheren Jahren sah man die Existenz einer freien Heteropolysäure als Kriterium für die Komplexität der zugehörigen Salzreihe an. Diese Anschauung ist natürlich in der modernen Gleichgewichtslehre nicht haltbar; denn es ist leicht verständlich, dass die entsprechende Wasserstoffverbindung unter Umständen leichter hydrolitisch gespalten werden kann, als die sonst gleich zusammengesetzten Metallsalze, ohne dass deswegen über die Komplexität der Ionen etwa Bestimmtes ausgesagt

werden kann. Die Existenz freier Heteropolysäuren ist, da alle Heteropolyverbindungen in Lösung mehr oder weniger hydrolytisch zersetzt werden, in erster Linie abhängig von der Löslichkeit der Bestandteile und erst in zweiter Linie von der mehr oder weniger starken Komplexität der Anionen. Man kann also zwar daraus schliessen, dass die Anionen einer freien Heteropolysäure stark komplex sind, ist aber zu dem umgekehrten Schluss, dass die Anionen von Heteropolysalzen, deren freie Säuren nicht isolierbar sind, deshalb nicht komplex seien, keineswegs berechtigt.

Am besten charakterisiert und am zahlreichsten sind bisher die Heteropolysäuren der Grenzreihen, die sich unzweifelhaft durch stärkste Komplexität der Anionen auszeichnen. Durch die Untersuchungen von A. Rosenheim & Jänicke[1]) konnte gezeigt werden, dass die Hydrate der meisten Säuren dieser Reihe sich durch die Formulierung auf Grund der Koordinationstheorie in zwei vollständig analoge isomorphe Reihen einordnen lassen. Es konnte für diese Säuren die in der Einleitung (s. S. 8) mitgeteilte Tabelle aufgestellt werden.

Ausser diesen freien Säuren ist bisher noch eine Reihe von Säuren der ungesättigten Heteropolysalzreihen bekannt. Es sind dies die zuerst von Kehrmann[2]) entdeckte 21-Phosphorsäure-Wolframsäure:

$$3\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\ WO_3 \cdot 35\ aq,$$

die später noch Jaenicke[3]) untersuchte, und dann zwei Säuren der 9-Molybdän-Reihe, die zuletzt Rosenheim und Traube darstellten, die beide in zwei Modifikationen, einer gelben und einer roten, existenzfähig sind, nämlich

$$6\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot 30\ aq$$

$$6\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot 34\ aq \text{ und}$$

$$6\ H_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot 22\ aq$$

$$6\ H_2O \cdot AsO_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot 32\ aq$$

[1]) A. Rosenheim, Z. anorg. Ch. 75 (1912), 141.
„ „ & J. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 101 (1917), 236.
[2]) F. Kehrmannn, Ber. 24 (1891), 2335; 25 (1892), 1969;
„ „ Z. anorg. Ch. 1 (1892), 437.
[3]) A. Rosenheim & J. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 101 (1917), 258.

Diesen Verbindungen entsprechen die von Kehrmann[1]) isolierte sogenannte Phosphor-Luteowolframsäure, deren Existenz dann Jaenicke[2]) bestätigte,

$$6\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ WO_3 \cdot 36\ aq$$

und die entsprechende Arsenverbindung

$$6\ H_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18\ WO_3 \cdot 36aq^{3})$$

In diesen Verbindungsreihen fehlt bisher noch der Nachweis der vollständigen Analogie des Kristallwassergehaltes, was möglicherweise an der Schwierigkeit der Reindarstellung der etwas unbeständigen, nur aus sirupösen Lösungen kristallisierenden Stoffe liegt.

Endlich gehört noch hierher die zu einem ganz anderen Typus zu zählende 3-Molybdän-Arsensäure, die zuerst Pufahl[4]) isolierte, und der nach den Untersuchungen von A. Rosenheim und A. Traube[5]) die Zusammensetzung zukommt:

$$3\ H_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6\ MoO_3 \cdot 13\ aq.$$

Damit ist die Zahl der bisher bekannten freien Heteropolysäuren mit geringerem Gehalt an Molybdän- bzw. Wolframsäure erschöpft.

Um einen Vergleich einiger dieser Verbindungen durchzuführen, die von A. Rosenheim & J. Jaenicke auf Konstitutionswassergehalt und ihre Strukturformel hin untersucht sind, wurden sie zunächst in möglichst reinem Zustande dargestellt.

1. Darstellungsmethoden der freien Heteropolysäuren.

a) Darstellung der Säuren der Grenzreihen.

Als vorteilhafteste Methode der Darstellung hat sich das Ausschütteln der Natriumsalze mit Äther und Mineralsäuren

[1]) F. Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1 (1882), 431.

[2]) u [3]) A. Rosenheim & J. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 101 (1917) 261 und 270.

[4]) Dissertation, Berlin 1888.

[5]) A. Rosenheim & A. Traube, Z. anorg. Ch. 91 (1915), 86.

nach Drechsel[1]) erwiesen, das allgemein anwendbar ist: Die möglichst konzentrierte Lösung des betreffenden Natriumsalzes wird im Scheidetrichter zuerst mit etwa einem Drittel des Volumens Äther und dann mit kleinen Anteilen konzentrierter, kalter Salzsäure durchgeschüttelt, damit die Erwärmung nicht zu stark wird. An der Berührungsfläche zwischen Äther und Salzsäure sinkt eine Ölschicht in dicken Tropfen herab. Ist alles Öl durch Zugabe eines Überschusses von Salzsäure abgeschieden, so wird es abgelassen, das gleiche Volumen Wasser zugegeben und der Äther durch einen trockenen Luftstrom vertrieben. Die wässrige Säurelösung wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht.

b) Darstellung der 21-Wolframsäure-2-Phosphorsäure.

Sie wurde erhalten nach den Angaben Seite 20.

c) Darstellung der Arsensäure-3-Molybdänsäure.

Eine wässrige Lösung von Arsensäure wurde mit Molybdäntrioxyd abgesättigt, das Filtrat zur Sirupdicke eingeengt und unter Eiskühlung vorsichtig mit rauchender Salpetersäure versetzt. Der sich sofort ausscheidende weisse Kristallbrei wurde scharf abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert. Eine Wasserbestimmung ergab in Übereinstimmung mit Pufahl[2]) und in Abweichung von Rosenheim & Traube[3]) einen Gehalt von 7,5 H_2O gegen 6,5 H_2O, so dass die Formel angenommen wurde:

$$H_3 \left[\begin{matrix} As\ (MoO_4)_3 \\ O \end{matrix} \right] \cdot 7{,}5\ H_2O.$$

d) Darstellung der 9-Molybdän- (Luteo-) Säuren.

Wie oben in der Einleitung erwähnt wurde, ist der Wassergehalt der verschiedenen Hydrate der Phosphor-9-Molybdän- und der Arsen-9-Molybdänsäuren nicht analog. Auch sind die bisherigen Darstellungsformen ziemlich umständlich.

Die Darstellung wurde vereinfacht.

---

[1]) E. Drechsel, Berichte 20 (1887), 1452.

[2]) Dissertation, Berlin 1888; Ber. 17 (1884), 217.

[3]) l. c.

1. Die freie 9-Molybdänsäure-Phosphorsäure.

Kehrmann stellte sie durch Absättigung einer Phosphorsäurelösung mit gelbem Molybdänsäuredihydrat dar. Die Lösung, die zunächst vorwiegend 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure enthielt, blieb längere Zeit an der Luft stehen und wandelte sich in eine solche von 9-Molybdänsäure um. Diese Umwandlung ist daran leicht zu erkennen, dass die 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure mit Ammonium- und Kaliumsalzen sofort unlösliche Niederschläge gibt, während die entsprechenden 9-Molybdänverbindungen löslich sind. Die Ausbeute war sehr gering. Nach A. Rosenheim & A. Traube[1]) kann die Säure folgendermassen dargestellt werden:

1 Mol 2-Ammonium-Hydrophosphat $(NH_4)_2\ HPO_4 \cdot 12\ H_2O$

und 9/7 Mol Ammonium-Paramolybdänat $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$

werden in Wasser gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und der fein gepulverte Rückstand nach Debrays[2]) Methode mit Königswasser gekocht, bis das Ammoniak oxydiert ist. Der Rückstand wird zur Vertreibung der Salpetersäure wiederholt mit Salzsäure eingedampft, in wenig Wasser gelöst, von geringen Mengen Molybdäntrioxyd abfiltriert und im Vakuum bei 40°, dann bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure eingeengt. Durch Zusetzen von KCl- oder NH_4Cl-Lösung entsteht anfangs noch die Fällung der 12-Molybdänsäure-Phosphate, die später geringer wird und durch ihr Ausbleiben nach 8—10 Tagen die völlige Umwandlung in die 9-Molybdänsäure anzeigt.

Als neue Methode der Darstellung wurde folgende gefunden:

Eine siedende Lösung von tertiärem Natriumphosphat wurde unter Einleiten von Wasserdampf mit 9 Teilen Molybdäntrioxyd gesättigt, das Ungelöste abfiltriert, dann eingeengt und eingetretene Reduktion durch einige Tropfen Bromwasser beseitigt. Die abgekühlte stark eingeengte Lösung des Natriumsalzes der 9-Molybdänsäure wurde nach der oben unter a) beschriebenen

[1]) l. c. S. 97.

[2]) H. Debray, C. R. 46 (1858), 1098.
„ „ C. R. 66 (1868), 702.
„ „ Bull. soc. chim. [2] 10 (1868), 369.
F. Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1 (1892), 423 usw.

Drechselschen Methode im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und mit Salzsäure ausgeschüttelt. Der Äther wurde durch schwaches Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Liess man jetzt die Säure im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure auskristallisieren, so entstanden im wesentlichen die gelben Oktaeder der 12-Molybdänsäure. Darum wurde zu der Säurelösung zunächst sirupöse Phosphorsäure in nach Möglichkeit berechneter Menge gegeben und bis zum Verschwinden der oben angegebenen Reaktion der 12-Molybdänsäure mit Kaliumchlorid stehen gelassen. Im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure schied sich aus der sirupösen Lösung die Säure in orangefarbenen Prismen aus, die durch Zentrifugieren nach Möglichkeit von der Mutterlauge befreit wurden, was bei deren Konsistenz nicht völlig gelingen konnte.

Analyse:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
2,8115 g	0,8181 g $Mg_2P_2O_7$
0,5623 g	0,4274 g MoO_3

Den Wasserbestimmungen kommt aus oben angeführtem Grunde keine Beweiskraft zu.

$$P_2O_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot \text{ca. } 37\ H_2O$$

Berechnet:		Gefunden:
P_2O_5	4,20%	4,27%
MoO_3	76,61%	76,01

Bei der Annahme von 6 Molekeln H_2O als Konstitutionswasser würde sich die Formel ergeben:

$$6\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot 31\ H_2O,$$

was annähernd mit den früheren Resultaten von A. Rosenheim & A. Traube übereinstimmt.

2. Die freie 9-Molybdänsäure-Arsensäure.

Sie wird nach A. Rosenheim & A. Traube[1]) gewonnen, wenn man reines Bariummolybdänat $BaMoO_4$ in Arsensäurelösung suspendiert, so dass auf 1 As 9 MoO_3 kommen und unter Rühren der Suspension durch eine berechnete Menge Schwefelsäure das Barium fällt. Die filtrierte gelbe Lösung enthält die Säure.

Einfacher wurde die Säure dargestellt aus Na_3AsO_4 und MoO_3, im Verhältnis 1 : 9, in der oben für die 9-Molybdänsäure-Phosphorsäure beschriebenen Weise. — Nach dem Eindampfen der vom Äther befreiten Säurelösung zur Sirupdicke schieden sich im Vakuumexsikkator (über Schwefelsäure) derbe Nadeln ab, die zur Entfernung der Salzsäure umkristallisiert wurden. Die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreiten Kristalle waren orangerot.

Analyse:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0,9400 g	0,0857 g	$Mg_2As_2O_7$
	0,7305 g	MoO_3
2,0430 g	0,3270 g	H_2O
0,7015 g	0,1148 g	H_2O

$$H_{12}\left[As_2\,(Mo_2O_7)_9\,O_2\right]\cdot 24\ H_2O$$

Berechnet:		Gefunden:
As_2O_5	6,84 %	6,75 %
MoO_3	77,09	77,71
H_2O	16,07	16,01; 16,36 %

Dieses orangerote Hydrat verwitterte, auch wenn es im Wägeglas verschlossen aufbewahrt wurde. Durch Hinzufügen von

[1]) l. c. S. 91.

Wasser und Abkühlen mit Eis wurde das höhere gelbe Hydrat erhalten.

Mit grösster Vorsicht ausgeführte Wasserbestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

Angewandte Substanz:	Gefunden:		
1,4025 g	0,2869 g	Glühverlust =	20,46 % H_2O
1,1135 g	0,2208 g	„ =	19,83 H_2O

Berechnet für 40 H_2O : 20,34 %

Wahrscheinliche Zusammensetzung:

$$H_{12}\left[As_2\begin{matrix}(Mo_2O_7)_9\\O_2\end{matrix}\right] \cdot 34\ H_2O$$

A. Rosenheim & A. Traube fanden für das bei höherer Temperatur beständige rote Hydrat 22 H_2O, für das bei niedriger Temperatur beständige gelbe Hydrat 32 H_2O, übereinstimmend mit Pufahl.[1])

Für die entsprechenden Phosphorsäure-Molybdänsäuren hatte F. Elias[2]) für das niedrige rote Hydrat 24 H_2O gefunden, während A. Traube für dieses 30 H_2O, für das höhere gelbe Hydrat 34 H_2O ermittelte.

Nach obigem Befunde mit 24 und 34 H_2O für die Arsensäure-Molybdänsäure besteht einerseits Übereinstimmung mit F. Elias für die rote Arsensäure-Molybdänsäure, andererseits mit A. Traube für die gelbe Phosphorsäure-Molybdänsäure, während die Formeln von A. Traube für die rote Phosphorsäure-Molybdänsäure und für die beiden Arsensäure-Molybdänsäuren zu korrigieren wären. Danach wäre die Forderung einer analogen Zusammensetzung dieser offenbar isomorphen Säurehydrate erfüllt, doch konnte leider diese Annahme für die Phosphor-Molybdänsäuren nicht sicher experimentell belegt werden, weil, wie oben schon bemerkt, die Trennung der Kristalle von der sirupartigen Mutterlauge nur unvollkommen gelingt.

[1]) Gmelin-Kraut-Friedheim, III, 2, 605.

[2]) Inaug. Dissert. Berl. 1906.
Gmelin-Kraut-Friedheim, III, 1, 1479.

2. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration freier Heteropolysäuren.

Das chemisch gleichartige Verhalten der verschiedenen bekannten freien Heteropolysäuren hat schon früher zu mancherlei Betrachtungen Veranlassung gegeben. Die Analogie der kristallographischen Formen, das Verhalten gegen Eiweisstoffe und Alkaloide führten naturgemäss zur Annahme der analogen chemischen Konstitution, ohne dass man vor der Anwendung der Wernerschen Koordinationslehre zu einem befriedigenden Formelbilde kam.

Nach der Koordinationslehre und daraus entwickelten Formelbildern mussten die Zentralatome der komplexen Anionen für die Eigenschaften der Säuren von massgebendem Einfluss sein. Um festzustellen, ob mit dem Wechsel der Zentralatome sonst analoger Verbindungen ein gesetzmässiger Wechsel in den Eigenschaften der freien Heteropolysäuren verbunden sei, wurden ähnlich wie solches, jedoch ohne wesentlichen Erfolg, vor Jahren schon Soboleff[1]) für die Phosphorwolfram- und Metawolframsäuren versuchte, die Wasserstoffionenkonzentrationen äquinormaler Heteropolysäurelösungen untersucht und mit denen einfacher Sauerstoffsäuren der Zentralatome verglichen.

Es wurde eine Reihe von Vorbestimmungen nach der Sörensenschen[2]) Indikatorenmethode ausgeführt und dann nach der von L. Michaelis[3]) vervollkommneten Gaskettenmethode gearbeitet.

Die verwendeten Lösungen waren 1/200 äquivalent normal. In den Tabellen bedeutet [H·] die Wasserstoffionenkonzentrationen oder die „Wasserstoffzahl“ (L. Michaelis[4]), p. H· den aus den Messungen direkt berechneten Logarithmus dieser Zahl, den „Wasserstoffexponenten“ (Sörensen[5]).

In der folgenden Tabelle sind die nach der Gaskettenmethode ermittelten Werte enthalten.

---

[1]) M. Soboleff, Z. anorg. Ch. 12 (1896), 16.

[2]) S. P. L. Sörensen, Enzymstudien I. Biochem. Zeitschr. 7, 45 (1907); Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 7, 1.

[3]) L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, Verlag J. Springer.

[4]) L. Michaelis, 1. c. S. 4.

[5]) L. Michaelis, 1. c. S. 23.

Name	Formel der gelösten Säurehydrate	pH·	[H·]
1. Borsäure. . . .	$H_3B\ O_3$	4,98	$1{,}1\cdot10^{-5}$
2. Phosphorsäure	H_3PO_4	2,74	$1{,}8\cdot10^{-3}$
3. 12-Wolframs.-Kieselsäure*) .	$H_8\ [Si\ (W_2\ O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	2,54	$2{,}9\cdot10^{-3}$
4. 12-Wolframs.-Borsäure . . .	$H_9\ [B\ (W_2\ O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	2,46	$3{,}5\cdot10^{-3}$
5. Metawolframs.	$H_{10}\ [H_2\ (W_2\ O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$	2,45	$3{,}5\cdot10^{-3}$
6. 12-Wolframs.-Phosphors.*) .	$H_7\ [P\ (W_2\ O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$	2,39	$4{,}1\cdot10^{-3}$
7. 9-Wolframs.-Phosphorsäure	siehe unten	2,39	$4{,}1\cdot10^{-3}$
8. 12-Molybdäns.-Kieselsäure . .	$H_8\ [Si\ (Mo_2\ O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	2,37	$4{,}3\cdot10^{-3}$
9. 12-Molybdäns.-Phosphors.*) .	$H_7\ [P\ (Mo_2\ O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	2,24	$5.8\cdot10^{-3}$
10. 21-Wolframs.-Phosphorsäure	$3\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\ WO_3 \cdot 33\ H_2O$	2,16	$7{,}0\cdot10^{-3}$
11. 3-Molybdäns.-Arsensäure . .	$H_3\left[As\ \begin{matrix}(Mo\ O_4)_3\\ O\end{matrix}\right] \cdot 7{,}5\ H_2O$	1,99	$1{,}0\cdot10^{-2}$

7. $H_5\left[P\ \begin{matrix}(W_2\ O_7)_4\\ OH\end{matrix}\ \begin{matrix}\diagdown\\ (W_2\ O_7)\end{matrix}\ \begin{matrix}(W_2\ O_7)_4\\ OH\end{matrix}\ P\right]H_5 \cdot 36\ H_2O.$

*) Nach der Indikatoren-Methode ist für 3, 6 und 9 für pH· der Wert von 2,3 gefunden worden

Es ergibt sich mit unzweifelhafter Deutlichkeit, dass sämtliche Säuren innerhalb geringer Schwankungen, die so klein sind, dass sich kaum aus ihnen eine Gesetzmässigkeit ableiten lässt, in bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration sich vollständig gleich verhalten. Sie erweisen sich als wesentlich stärker als Borsäure, die schwächste Sauerstoffsäure eines in den Heteropolysäuren enthaltenen Zentralatoms, und auch etwas stärker als Phosphor-

säure. Unter den Heteropolysäuren selbst besitzt die höchste Wasserstoffionenkonzentration die 3-Molybdän-Arsensäure, deren komplexes Anion die bei weitem geringste Molekulargrösse und demnach die grösste Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen besitzt. Charakteristisch ist, dass die [H·] sich mit steigender Basizität der Säuren nicht merkbar ändert, ein Kennzeichen dafür, dass wie auch zu erwarten war, die Dissociation dieser vielbasischen Säuren ganz gleichartig stufenweise erfolgt.

Demgemäss blieben die [H·] der verschiedenen Säuren auch der Grössenordnung nach im wesentlichen gleich, wenn man statt äquivalent normaler Lösungen molekular normale miteinander verglich, wie für drei Fälle in folgender Tabelle zusammengestellt ist:

Name	Formel der gelösten Hydrate	pH·	H·
Metawolframsäure	$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22\ H_2O$	1,56	$2{,}75 \cdot 10^{-2}$
12-Wolframsäure-Kieselsäure . . .	$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	1,57	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$
12-Wolframsäure-Borsäure	$H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$	1,46*)	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$

*) In Substanz etwas zersetzt.

In dieser vollständigen Analogie der [H·] darf man wohl mit Recht eine Bestätigung für die Anwendung der gegebenen Koordinationsformeln erblicken, die diese Analogie in vollkommener Weise im Strukturbilde zum Ausdruck bringt.

III. Über kolloide Eigenschaften der Heteropolysäuren.

Die vollständige Analogie der Heteropolysäuren zeigt sich auch, wie oben erwähnt, in der fällenden Wirkung auf Eiweisslösungen, die sie allerdings mit manchen anderen, nicht zu den Heteropolysäuren zählenden Verbindungen, wie Metaphosphorsäure, Allo-Tellursäure u. a., teilen.

Es ist nach den Erfahrungen kolloidchemischer Untersuchungen wahrscheinlich, dass diese eiweissfällende Wirkung mit der Molekulargrösse des Fällungsmittels in naher Beziehung steht und möglicherweise sogar auf kolloide oder halbkolloide Eigenschaften des letzteren zurückzuführen ist.

Diese Annahme gab Veranlassung, einige Lösungen freier Heteropolysäuren ultramikroskopisch zu untersuchen, um wenigstens qualitativ zu ermitteln, ob sich Beziehungen zwischen Molekulargrösse der Heteropolysäuren und der Anzahl der Kolloidteilchen in gleich konzentrierten Lösungen würden finden lassen.

Zur Verfügung stand ein Leitzsches Mikroskop mit Dunkelfeldbeleuchtung.

Es wurden 1/10 normale Lösungen folgender Säuren untersucht:

1. 12-Wolframsäure-Phosphorsäure $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$
2. 21-Wolframsäure-Phosphorsäure $3\,H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\,WO_3 \cdot 33\,H_2O$
3. 12-Molybdänsäure-Kieselsäure $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$
4. 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$
5. 3-Molybdänsäure-Arsensäure $H_3\left[As\begin{matrix}(MoO_4)_3\\O\end{matrix}\right] \cdot 7{,}5\,H_2O$

Alle Säuren, ausgenommen die 3-Molybdänsäure-Arsensäure, bei der sich kolloide Teilchen nicht mit Sicherheit nachweisen liessen, erwiesen sich mindestens als Halbkolloide. Dabei waren die Wolframsäuren stärker kolloidal als die Molybdänsäuren, am stärksten anscheinend die 12-Wolframsäure-Phosphorsäure.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

In vorstehender Untersuchung sollte ein experimenteller Beitrag zu der Frage erbracht werden, inwieweit die Beständigkeit komplexer Anionen starker Heteropolysäuren einerseits hydrolitysch beeinflusst wird, andererseits sich in den physikalischen Eigenschaften miteinander vergleichbarer Stoffe äussert.

I. Es wurde untersucht, ob die schon von Marignac in seiner klassischen Arbeit über die 12-Wolframsäure-Kieselsäure beschriebenen 8-basischen Neutralsalze tatsächlich Verbindungen dieser Zusammensetzung seien. Nach früheren Untersuchungen ähnlicher Säuren war nämlich zu erwarten, dass bei der Darstellung dieser Neutralsalze eine teilweise hydrolytische Spaltung des Anions $[Si\,(W_2O_7)_6]^{VIII}$ eintreten würde. Die genaue Untersuchung der erhaltenen Verbindungen zeigte, dass die Annahme berechtigt war, dass tatsächlich aus der freien Säure $H_8\,[Si\,(W_2O_7)_6]$ bei vollständiger Neutralisation 7-basische Salze einer 10-Wolframsäure-Kieselsäure sich bildeten, und dass auch die früheren Resultate Marignacs besser mit diesem Befunde übereinstimmten, als mit seinem eigenen. Es wurden dargestellt und untersucht das Kaliumsalz

$$K_7\left[Si\begin{matrix}(W_2O_7)_5\\OH\end{matrix}\right]\cdot 11\ H_2O,$$

das Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_7\left[Si\begin{matrix}(W_2O_7)_5\\OH\end{matrix}\right]\cdot 8\ H_2O$

und das komplex zusammengegesetzte Quecksilbersalz

$$Hg_{16}\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_5\\OH\end{matrix}\ Si\right]-W_2O_7-\left[Si\begin{matrix}(W_2O_7)_5\\OH\end{matrix}\right]\cdot 12\ H_2O$$

Wahre Neutralsalze hydrolytisch leicht spaltbarer Heteropolysäure-Anionen sind nur dann darstellbar, wenn sich schwer lösliche Salze bilden. In Übereinstimmung mit dieser schon mehrfach experimentell bewiesenen Tatsache wurde gefunden, dass das Merkurosalz der 12-Wolframsäure-Borsäure tatsächlich 9-basisch ist und die Formel besitzt

$$9\ Hg_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24\ WO_3 \cdot 21\ H_2O.$$

Im Anschluss an diese Versuche wurden einige durch Abbau der Grenzverbindungen der Wolframsäure-Phosphate, $R_7\ P\ (W_2O_7)_6$, entstandene Verbindungsreihen, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnen, untersucht. Frühere Angaben über die 7-Basizität der Salze der 22-Wolframsäure-2-Phosphorsäure wurden bestätigt. Es wurde das bisher unbekannte Natriumsalz $7\ Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22\ WO_3 \cdot 33\ H_2O$ dargestellt. Es gelang nicht, die Höchstbasizität der 21-Wolframsäure-2-Phosphorsäure exakt zu beweisen. Auch die vergleichende Untersuchung der Leitfähigkeit der Salze verschiedener Verbindungsreihen führte zu keinem schlüssigen Ergebnis.

II. Zum Vergleich der freien Heteropolysäuren wurden die meisten derselben, soweit sie experimentell zugänglich sind, in reinem Zustande dargestellt. Dabei gelang es, die Darstellungsmethoden der 9-Molybdänsäure-Phosphorsäure und der 9-Molybdänsäure-Arsensäure zu vereinfachen und zu verbessern. Für die Hydrate dieser Säuren wurden analytisch folgende Formeln ermittelt:

$$6\ H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\ MoO_3 \cdot 31\ H_2O$$

$$H_{12}\left[As_2\begin{matrix}(Mo_2O_7)_9\\O_2\end{matrix}\right] \cdot 24\ H_2O$$

$$H_{12}\left[As_2\begin{matrix}(Mo_2O_7)_9\\O_2\end{matrix}\right] \cdot 34\ H_2O$$

Die Wasserstoffionen-Konzentration der Lösungen zahlreicher freier Heteropolysäuren wurde nach der Indikatorenmethode und nach der Gaskettenmethode untersucht. Die Ergebnisse, zusammengestellt in der Tabelle Seite 31, zeigen, dass die Stärke aller dieser Säuren ganz unabhängig von ihrer qualitativen Verschiedenheit praktisch vollständig gleich ist. Diese Tatsache

bietet eine wesentliche Stütze für die aus der Werner-Miolatischen Theorie zu folgernde vollständige Strukturanalogie dieser Stoffe. Von wesentlicher Bedeutung ist es auch, dass die Wasserstoffionen-Konzentration aller dieser Säuren grösser ist, als die ihrer Komponenten, eine Tatsache, die den Forderungen der Abegg-Bodländerschen Komplextheorie vollständig entspricht.

III. Qualitativ wurde gezeigt, dass eine Reihe dieser hochmolekularer Säuren anscheinend in Abhängigkeit von der Molekulargrösse kolloide Eigenschaften besitzt, die sich bei ultramikroskopischer Beobachtung zeigen.

Vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium Berlin N. auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Rosenheim ausgeführt, begonnen im Januar, abgebrochen im November 1915 durch Eintritt des Verfassers in den Heeresdienst und bis zum Oktober 1917 in gelegentlicher freier Zeit zum Abschluss gebracht.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Rosenheim, spreche ich auch an dieser Stelle für seine stets freundlichst gewährte wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Erich Ernst Hermann Brauer, bin am 27. September 1882 zu Berlin-Schöneberg geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ich besuchte die Schöneberger Mittelschule und, zum Lehrerberufe bestimmt, das Lehrerseminar zu Alt-Döbern. Ich bestand die beiden Lehrerprüfungen und war an verschiedenen Orten, zuletzt in Charlottenburg, als Volksschullehrer angestellt. Nach privater Vorbereitung erwarb ich 1912 das Reifezeugnis der Herderschule in Charlottenburg (Realgymnasium). Ich studierte vom Wintersemester 1912-13 ab an der Berliner Universität. Meine praktische Tätigkeit übte ich hier im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium der Herren Professoren Dr. Rosenheim und Dr. Meyer aus. Das chemische Verbandsexamen legte ich am ersten chemischen Institut der Universität Berlin ab.

Im August 1914 wurde ich zum Heeresdienste eingezogen, jedoch wieder entlassen. Im November 1915 trat ich in den Dienst der Heeresverwaltung beim Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem, wo ich zur Zeit noch tätig bin.

Druck von Hermann Brücker
Berlin-Friedenau.